

OPTICAL GLASS

Publication number: JP11071129 (A)

Publication date: 1999-03-16

Inventor(s): NAKAHARA MUNEO

Applicant(s): OHARA KK

Classification:

- international: G02B1/00; C03C3/068; G02B1/00; C03C3/062; (IPC-7) C03C3/068; G02B1/00

- European: C03C3/068

Application number: JP19980139162 19980506

Priority number(s): JP19980139162 19980506; JP19970184479 19970624

Also published as:

 JP4160158 (B2)

Abstract of JP 11071129 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain stable and homogeneous optical glass having optical constant with 1.88-1.75 refractive index (nd) and $\delta n_d = 50$ Abbe's number (δn_d), without containing components expensive in raw material cost, e.g. Y₂O₃, Gd₂O₃ and Ta₂O₅, or without containing these components as essential components and excellent in resistance to devitrification and melting property. SOLUTION: This optical glass comprises a composition of 1-15 wt.% SiO₂, 25-45 wt.% B₂O₃, 0-2 wt.% P₂O₅, and 0.1-5 wt.% Al₂O₃ with the proviso that SiO₂+Al₂O₃ \geq 5.5 wt.%, 35-50 wt.% La₂O₃, with the proviso that SiO₂+B₂O₃+La₂O₃ \geq 78 wt.%, 0-8 wt.% TiO₂, 3-10 wt.% ZrO₂, with the proviso that SiO₂+ZrO₂ \geq 11 wt.%, 0-5 wt.% Nb₂O₅ and 0-6 wt.% Ta₂O₅, with the proviso that Nb₂O₅+Ta₂O₅ \leq 0.6 wt.%, 0-5 wt.% MgO, 0-5 wt.% CaO, 0-5 wt.% SrO, 0-5 wt.% BaO and 5-10 wt.% ZnO, with the proviso that MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO \geq 5 wt.%, 0.1-2 wt.% Li₂O, 0-2 wt.% Na₂O, 0-2 wt.% K₂O and 0-1 wt.% Sb₂O₃.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71129

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 3 C 3/068

G 0 2 B 1/00

識別記号

FI

C 0 3 C 3/068

G 0 2 B 1/00

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-139162

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-184479

(32) 優先日 平9 (1997) 6月24日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号

(72) 発明者 中原 宗雄

神奈川県相模原市小山 1 丁目15番30号 株

式会社オハラ内

(54) 【発明の名称】 光学ガラス

(57) 【要約】

【課題】 屈折率 (nd) が 1.68~1.75、アッペ数 (νd) が 50 以上の範囲の光学恒数を有し、Y₂O₃、Gd₂O₃ および Ta₂O₅ のような原料価格の高い成分を含有せず、もしくは、必須成分としない、耐失透性および溶融性に優れた安定かつ均質な光学ガラスを提供する。

【解決手段】 重量%で、SiO₂ 1~15%、B₂O₃ 2.5~4.5%、P₂O₅ 0~2%、Al₂O₃ 0.1~5%、ただし、SiO₂+Al₂O₃ ≧ 5.5%、La₂O₃ 3.5~5.0%、ただし、SiO₂+B₂O₃+La₂O₃ ≧ 7.8%、TiO₂ 0~2%未満、ZrO₂ 3~10%、ただし、SiO₂+ZrO₂ ≧ 11%、Nb₂O₅ 0~5%、Ta₂O₅ 0~6%、ただし、Nb₂O₅+Ta₂O₅ 0~6%、MgO 0~5%、CaO 0~5%、SrO 0~5%、BaO 0~5%、ZnO 5~10%、ただし、MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO ≧ 5.5%、Li₂O 0.1~2%、Na₂O 0~2%、K₂O 0~2% および Sb₂O₃ 0~1% の組成からなることを特徴とする光学ガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量％で、 SiO_2 1～15％、 B_2O_3 25～45％、 P_2O_5 0～2％、 Al_2O_3 0.1～5％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5.5\%$ 、 La_2O_3 35～50％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 、 TiO_2 0～2％未満、 ZrO_2 3～10％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \geq 11\%$ 、 Nb_2O_5 0～5％、 Ta_2O_5 0～6％、ただし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 0～6％、 MgO 0～5％、 CaO 0～5％、 SrO 0～5％、 BaO 0～5％、 ZnO 5～10％、ただし、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} \geq 5.5\%$ 、 Li_2O 0.1～2％、 Na_2O 0～2％、 K_2O 0～2％および Sb_2O_3 0～1％の組成からなることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】重量％で、 SiO_2 5～9％、 B_2O_3 30～40％、 Al_2O_3 0.5～3％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5.5\%$ 、 La_2O_3 42～48％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 、 ZrO_2 5～8％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \geq 11\%$ 、 Ta_2O_5 0～6％、 MgO 0～5％、 CaO 0～5％、 SrO 0～5％、 BaO 0～5％、 ZnO 6～10％、 Li_2O 0.1～1％、 Na_2O 0～1％、 K_2O 0～1％および Sb_2O_3 0～0.5％の組成からなることを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屈折率 (n_d) が1.68～1.75、アッペ数 (ν_d) が50以上の範囲の光学恒数をもつ光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、前記範囲の光学恒数をもつ光学ガラスとして、たとえば、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ および/または Gd_2O_3 - 多価金属酸化物系のガラスが知られている。この系のガラスは、多量の La_2O_3 成分を含有しているにもかかわらず、失透が析出しにくく比較的安定なガラスであるが、非常に低粘度であり、ガラスの成形が難しいため、粘度調整の目的で SiO_2 成分を添加することが行われている。しかし、この場合、 SiO_2 が溶融しにくいため、膨理のない均質なガラスを得がたいという問題がある。また、 Y_2O_3 および Gd_2O_3 成分は原料価格が高いため、ガラスの製造コストが高くなるという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術に見られる諸欠点を総合的に解消し、前記所定範囲の光学恒数をもつ、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Ta_2O_5 のような原料価格の高い成分を含有しない、もしくは、必須成分としない、耐失透性および溶融性に優れた安定かつ均質な光学ガラスを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意試験研究を重ねたところ、特定組成範囲の $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラスに Al_2O_3 成分を添加することによって、上記目的を達成し得ることを見だし、本発明をなすに至った。すなわち、上記目的を達成する本発明の光学ガラスは、請求項1に記載のとおり、重量％で、 SiO_2 1～15％、 B_2O_3 25～45％、 P_2O_5 0～2％、 Al_2O_3 0.1～5％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5.5\%$ 、 La_2O_3 35～50％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 、 TiO_2 0～2％未満、 ZrO_2 3～10％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \geq 11\%$ 、 Nb_2O_5 0～5％、 Ta_2O_5 0～6％、ただし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ 0～6％、 MgO 0～5％、 CaO 0～5％、 SrO 0～5％、 BaO 0～5％、 ZnO 5～10％、ただし、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO} \geq 5.5\%$ 、 Li_2O 0.1～2％、 Na_2O 0～2％、 K_2O 0～2％および Sb_2O_3 0～1％の組成からなることを特徴とする。

【0005】また、本発明の光学ガラスの特に好ましい態様は、請求項2に記載のとおり、重量％で、 SiO_2 5～9％、 B_2O_3 30～40％、 Al_2O_3 0.5～3％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 5.5\%$ 、 La_2O_3 42～48％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 \geq 78\%$ 、 ZrO_2 5～8％、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \geq 11\%$ 、 Ta_2O_5 0～6％、 MgO 0～5％、 CaO 0～5％、 SrO 0～5％、 BaO 0～5％、 ZnO 6～10％、 Li_2O 0.1～1％、 Na_2O 0～1％、 K_2O 0～1％および Sb_2O_3 0～0.5％の組成からなることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の態様】本発明の光学ガラスにおいて、各成分を上記組成範囲に限定した理由を以下に述べる。 SiO_2 成分は、ガラス形成酸化物であるとともに、本発明のガラスのように B_2O_3 および La_2O_3 成分等を比較的多量に含むガラスにおいては、ガラスの粘度の調整および結晶化傾向の抑制に有効な成分であるが、その量が1％未満では上記効果が不十分であり、また、15％を超えるとガラスの溶融性が悪くなり、未溶融物を生じやすくなる。特に均質性の良いガラスを得るためには、 SiO_2 成分の量を5～9％とすることが好ましい。

【0007】 B_2O_3 成分は、 SiO_2 成分と同様にガラス形成酸化物であり、本発明のガラスのように La_2O_3 成分を比較的多量に含むガラスにおいては、欠くことのできない成分であるが、その量が25％未満では、所望の屈折率が得難く、また、45％を超えると屈折率が低くなりすぎ、また、化学的耐久性の劣化が生じ好ましくない。なお、本発明において、所望の範囲の光学恒

数を有し、かつ、化学的耐久性が一段と優れたガラスを得るためには、 B_2O_3 成分の量を3～40%の範囲とすることがより好ましい。

【0008】 Al_2O_3 成分は、ガラスの化学的耐久性の向上や粘度の調整および失透に対する安定化に効果があるが、その量が0.1%未満では上記効果が十分ではなく、また、5%を超えるとかえってガラスの失透性が増大し好ましくない。なお、化学的耐久性および耐失透性が一段と優れたガラスを得るためには、 Al_2O_3 成分の量を0.5～3%の範囲とすることがより好ましい。また、本発明においては、ガラスの粘度を適度に保つために、 SiO_2 成分と Al_2O_3 成分の合計量を5.5%以上とすべきである。

【0009】 La_2O_3 成分は、高屈折低分散性を有する安定なガラスを得るために不可欠な成分であるが、その量が3.5%未満であると本発明の目的とする光学恒数を有するガラスを得ることが困難となり、また、50%を超えるとガラスの失透傾向がかえって増大し安定なガラスが得難くなる。なお、所望の光学恒数を有し、かつ、耐失透性が一段と優れた均質なガラスを得るためには、 La_2O_3 成分の量を42～48%の範囲とすることがより好ましい。また、本発明においては、安定なガラスを得るために、 SiO_2 、 B_2O_3 および La_2O_3 の三成分の合計量を78%以上とすべきである。

【0010】 ZrO_2 成分は、ガラスの屈折率を高めるとともに、失透析出の抑制およびガラスの化学的耐久性の向上に役立つ成分であるが、その量が3%未満では、その効果が不十分であり、10%を超えるとガラス中に結晶が析出しやすくなる。なお、耐失透性に優れた一段と安定なガラスを得るためには、 ZrO_2 成分の量を5～8%とすることがより好ましい。また、化学的耐久性の優れたガラスを得るために、 SiO_2 成分と ZrO_2 成分の合計量は11%以上とすべきである。

【0011】 ZnO 成分は、ガラス原料の溶融を促進し、また、ガラス化の範囲を拡大する効果があるが、その量が5%未満では上記効果が十分ではなく、また、10%を超えると化学的耐久性の劣化を招きやすい。なお、化学的に安定でしかも溶融促進に十分な効果を得るためには、その量を6～10%の範囲とすることがより好ましい。

【0012】 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO のアルカリ金属土類酸化物成分は、ガラス原料の溶融促進お

よびガラス化範囲の拡大のために、それぞれ5%まで任意に添加可能である。また、本発明においては、均質で安定なガラスを得るために、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO 成分のうちの1種または2種以上の合計量を5.5%以上とすべきである。

【0013】 Li_2O 成分は、 SiO_2 原料のガラス中への溶融を促進する効果があるが、その量が0.1%未満では上記効果が十分ではなく、2%を超えるとガラスの粘度が小さくなりすぎて、ガラスを成形型に鋳込む際、調理が生じやすくなり、また、ガラス中に結晶が生じやすくなる。なお、 Li_2O 成分の量のより好ましい範囲は、0.1～1%である。

【0014】本発明の光学ガラスには、上記成分の他に、光学恒数の調整等の目的で P_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 成分をそれぞれ、2%、2%未満、6%および5%まで任意に添加してもよいが、 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 成分は、原料価格が高い上に、ガラスの耐失透性を低下させる傾向があるので、これらの二成分の合計量は6%までとすべきである。また、 P_2O_5 成分は、ガラスの化学的耐久性を低下させる傾向があり、 TiO_2 および Nb_2O_5 成分は、ガラスに着色を生じさせる傾向があるので、これら三成分は含有させない方がより好ましい。また、ガラスの溶融性向上等の目的で、 Na_2O および K_2O 成分を任意に添加し得るが、その量は、それぞれ2%までで十分であり、それぞれ1%までとするのがより好ましい。また、ガラス溶融時の脱泡を促進するために、 Sb_2O_3 成分を任意に添加し得るが、その量は1%までで十分であり、0.5%までとするのがより好ましい。

【0015】

【実施例】次に、本発明にかかる光学ガラスの好適な実施例（No. 1～No. 26）を、これらのガラスの光学恒数（ n_d 、 ν_d ）とともに表1、表2および表3に示す。

【0016】また、本発明にかかる光学ガラスは、酸化物、炭酸塩および硝酸塩等の通常の光学ガラス用原料を秤量混合し、白金坩堝等を用いて、約1200℃～1400℃で約2～4時間、溶融、清澄、攪拌した後、予熱した型に鋳込み、徐冷することにより容易に製造することができる。

【0017】

【表1】

(重量%)

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	5.00	9.00	7.30	5.20	6.00	6.90	5.90	6.60	5.20
B ₂ O ₃	36.10	32.00	30.60	40.00	31.38	35.48	33.90	33.70	32.50
Al ₂ O ₃	1.00	1.00	0.50	0.70	1.70	0.50	3.00	2.00	2.00
La ₂ O ₃	42.60	44.60	47.45	42.30	43.60	43.50	42.90	42.00	46.00
ZrO ₂	6.50	5.50	5.90	6.20	6.90	6.60	5.50	5.50	5.25
ZnO	8.50	7.20	6.00	6.50	6.50	6.50	8.80	7.00	6.20
Li ₂ O	0.29	0.59	0.29	0.29	0.20	0.30	0.20	0.80	0.20
Sb ₂ O ₃	0.10	0.10	0.05	0.02	0.02	0.02	0.10	0.10	0.05
BaO					2.80			0.30	
nd	1.7244	1.7225	1.7439	1.7089	1.7340	1.7220	1.7196	1.7101	1.7318
vd	52.7	52.6	51.1	55.0	51.5	53.0	52.8	53.7	52.4

【0018】

【表2】

(重量%)

	実施例									
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
SiO ₂	6.50	7.00	5.50	6.50	7.50	7.50	6.00	6.00	6.50	
B ₂ O ₃	37.47	32.90	31.50	33.50	31.00	33.00	35.00	39.00	33.50	
Al ₂ O ₃	1.00	2.00	0.70	1.00	2.00	1.50	0.80	4.00	1.00	
La ₂ O ₃	43.30	43.30	46.00	43.20	43.20	44.00	45.50	35.80	42.30	
ZrO ₂	5.00	8.00	7.50	5.40	6.40	6.40	5.50	6.10	5.50	
ZnO	6.20	6.50	6.00	10.00	8.00	6.30	6.50	6.50	6.50	
Li ₂ O	0.50	0.50	0.50	0.30	0.10	1.00	0.20	0.30	0.50	
Sb ₂ O ₃	0.03	0.10	0.10	0.10	0.20	0.30	0.50	1.00	0.20	
P ₂ O ₅								1.50		
MeO									5.00	
CaO					0.60					
Ta ₂ O ₅			2.20							
nd	1.7409	1.7323	1.7437	1.7255	1.7292	1.7235	1.7265	1.6974	1.7189	
vd	54.6	51.8	50.6	52.4	51.9	51.5	52.8	55.5	53.1	

【0019】

【表3】

(重量%)

	実施例							
	19	20	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	5.50	5.50	6.80	13.90	7.10	5.40	5.60	5.60
B ₂ O ₃	33.50	32.60	32.80	27.00	31.00	33.30	31.50	31.50
Al ₂ O ₃	1.00	2.00	2.00	3.00	0.10	0.77	1.50	1.50
La ₂ O ₃	42.30	42.50	42.25	43.00	49.00	42.30	43.00	43.00
ZrO ₂	5.50	5.50	5.30	3.80	4.00	5.50	5.50	5.50
ZnO	6.50	6.60	6.30	6.00	6.50	6.30	7.00	7.00
Li ₂ O	0.60	0.20	0.50	1.50	0.20	0.30	0.10	0.10
Sb ₂ O ₃	0.20	0.10	0.05	0.80	0.10	0.03	0.30	0.30
CaO	5.00			1.50		1.00		
Si-O		5.00						
BaO			5.00	0.70			2.50	2.50
TiO ₂				1.00				
Nb ₂ O ₅					2.00			
Ta ₂ O ₅						6.00		
Na ₂ O							2.00	
K ₂ O								2.00
nd	1.7239	1.7245	1.7228	1.7013	1.7448	1.7383	1.7297	1.7239
vd	52.7	52.6	52.8	54.5	50.8	50.2	51.8	51.6

【0020】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の光学ガラスは、特定組成範囲のSiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-La₂O₃-ZrO₂-RO-Li₂O系ガラスであり、本発明によれば、屈折率(nd)1.68〜1.75、アッペ数(vd)が50以上の範囲の光学恒数を有し、耐失透

性および溶融性に優れた安定かつ均質な光学ガラスを得ることができる。さらに、本発明の光学ガラスは、Y₂O₃、Gd₂O₃およびTa₂O₅のような原料価格の高い成分を含有せず、もしくは、必須成分としないので、安価に製造し得るという点でも有用である。